

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-303973

(43)Date of publication of application : 16.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/18

(21)Application number : 03-066608

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
KASHIMA KITA KYODO HATSUDEN
KK

(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor : KANEKO HIROKO
NEGISHI AKIRA
NOZAKI TAKESHI
SATO KANJI
NAKAHARA ICHIRO

(54) MANUFACTURE OF VANADIUM ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for highly efficiently manufacturing an electrolyte for a vanadium redox battery having a high energy density by using an inexpensive vanadium compound and dissolving it at a high concentration.

CONSTITUTION: Ammonium methavanadate or vanadium pentoxide is reduced with sulfurous acid under the presence of an inorganic acid. To the resulting saturated or supersaturated solution, a rich inorganic acid (particularly, concentrated sulfuric acid) is added, a vanadium compound is successively added, vanadium is dissolved at a high concentration to manufacture a rich vanadium electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3001659

[Date of registration] 12.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-303973

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 8/18

識別記号

庁内整理番号

9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-66608

(22)出願日 平成3年(1991)3月29日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年3月14日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第61春季年会講演予稿集I」に発表

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 曾我 道照 (外2名)

(71)出願人 591063280

鹿島北共同発電株式会社

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田16番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 曾我 道照 (外1名)

(72)発明者 金子 浩子

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

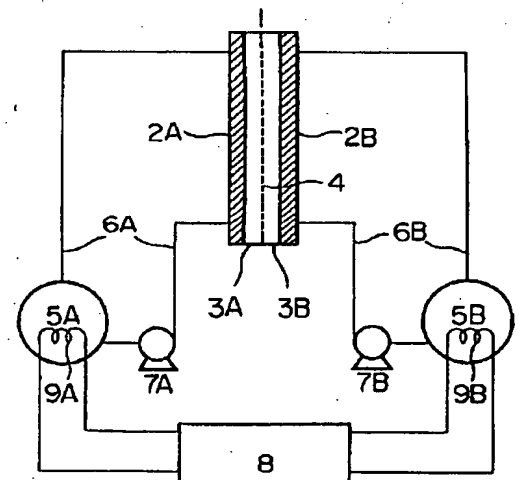
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バナジウム系電解液の製造法

(57)【要約】

【目的】安価なバナジウム化合物を用いて、これを高濃度に溶解させ、高効率でエネルギー密度の高いバナジウム系レドックス電池用の電解液を製造する方法の提供。

【構成】メタバナジン酸アンモニウム又は五酸化バナジウムを無機酸存在下に亜硫酸などで還元操作を行う。得られた飽和ないし過飽和液に、濃厚な無機酸（特に濃硫酸）を添加し、ついでバナジウム化合物を追加し、バナジウムを高濃度に溶解させて濃厚なバナジウム系電解液を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液の製造方法において、(1) メタバナジン酸アンモニウムおよび五酸化バナジウムからなる群から選ばれるバナジウム化合物を無機酸の存在下に還元操作に付す第1工程と、(2) 濃厚な無機酸を添加し、ついでバナジウム化合物を追加する第2工程との組み合わせにより、バナジウムを高濃度に溶解させることを特徴とするバナジウム系電解液の製造方法。

【請求項2】 第2工程が、少なくとも2回繰り返し行われる第1項記載の方法。

【請求項3】 電解液中の無機酸の遊離水素イオン濃度が、5モル/リットル以上8モル/リットル以下である第1項記載の方法。

【請求項4】 還元操作が還元剤を用いて行われる第1項記載の方法。

【請求項5】 還元剤が亜硫酸、塩酸ヒドラジン、過酸化水素または水素である第4項記載の方法。

【請求項6】 還元操作が電解により行われる第1項記載の方法。

【請求項7】 メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを電解還元でバナジウム3価あるいは2価の状態まで還元した後、新たにメタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムを添加し還元せしめて、バナジウム4価の状態に調整する第5項記載の方法。

【請求項8】 第1項記載の電解液を電解することにより、正極ではバナジウム5価に酸化した後還元剤でバナジウム4価に調整し、負極ではバナジウム3価に調整することからなる充放電可能な電解液の製造方法。

【請求項9】 バナジウムを放電対で4価と3価に、充電対で5価と2価に調整する第8項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はレドックス電池の電解液、特に高濃度のバナジウム系電解液の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、酸性雨、フロンのおゾン層破壊、大気中の炭酸ガスの増加による温室化現象など地球環境問題が人類全体の問題としてクローズアップされてきている。このような状況下、無尽蔵で地球環境に優しいクリーンな太陽エネルギーを積極的に利用しようという動きが盛んである。例えば太陽電池、太陽熱を利用した発電や熱回収、風力発電、波力発電(波のエネルギー、海水の温度差を利用した発電)などがそれである。

【0003】中でも、技術革新の著しい太陽電池が効率面の向上と価格面の大幅引き下げにより電力用として本格的な実用期を迎えそうな気配にある。太陽電池の現状は道路標識、通信中継基地の電源など比較的小規模な利用にとどまっているが、太陽エネルギー都市構想や砂漠

や海洋に太陽電池を並べる構想の実現にともない急速に発展する事が期待されている。しかし、これらの太陽エネルギーを使ういずれの発電方法も発電量が天候に左右され、安定した信頼性の高い電力を生産する事は不可能であり、信頼性の高いしかも効率の高い電池との併用が不可欠でありその出現が待たれている。

【0004】また、電力は各種のエネルギーへの変換が容易で制御し易く、消費時の環境汚染がないので、エネルギー消費に占める割合が年毎に増加している。電力供給の特異な点は、生産と消費が同時に行われ貯蔵が出来ないことにある。そのため、効率の高い、原子力発電や新鋭火力発電をなるべく最高効率の定格で運転し、昼間の大きな電力需要の増加を電力消費の変動に応じて発電を行うのに適している小型の火力発電や水力発電等でまかなっており、夜間には余剰電力が発生しているのが現状である。この夜間の余剰電力を貯蔵し昼間において効率的に使用可能とする技術の開発が電力業界の悲願でもある。

【0005】以上のような実情から、環境汚染が無く、しかも汎用性の高いエネルギーである電力を貯蔵する方法として各種の二次電池が研究され、なかでも常温、常圧で操作が可能で大容量の据置型電池であるレドックス電池が注目されている。レドックス電池は液状の正、負極の電池活性物質を液透過型の電解槽に流通せしめ、酸化還元反応を利用して充放電を行うものであり、従来の二次電池に比較して寿命が長い、自己放電が少ない、信頼性及び安全性が高いなどの利点を有しており、近年その実用化が注目されている。

【0006】現在、実用化段階にあると見られているクロム2価、3価対鉄2価、3価系をレドックス対とするレドックス電池は、電解槽の隔膜を通しての鉄クロムとの相互混合及び溶解度の制約により濃厚溶液に出来ない。また出力電圧が単セル当たり0.9~1ボルト(V)程度とエネルギー密度が低い。更に正負極液の充電状態が負極からの水素発生により不均衡になると、充電時、正極からの塩素発生のおそれがある。

【0007】以上の欠点を改善するためクロム、塩素系のレドックス対を用いるものが提案されているが(特開昭61-24172号)、この電池においてもクロム2価、3価イオンのレドックス電位が水素発生電位に近く、水素ガス発生により効率低下の原因となっている問題は解決されず、また塩素を活物質として使うため、大量の塩素の貯蔵法に問題がある。

【0008】また、正、負極の電極反応を向上し得る活物質として、鉄、銅、スズ、ニッケル、ハロゲン酸性溶液を使用する提案もなされているが(特開昭60-207258号)、いずれの組み合わせも単電池当たりの起電力が小さかったり、電極へ金属が析出する複雑な電極反応であったり、必ずしも満足できるものではない。

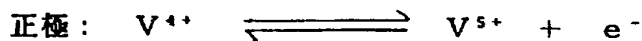
【0009】一方、硫酸溶液に溶解したバナジウムの4

価、5価系と3価、2価のイオン対を正、負極液としたレドックス電池が提案されている（特開昭62-186473号、USP4,786,567、E.SUM etc. Journal of Power Sources, 15 (1985)、179-190及び同 16 (1985) 85-95）。この電池は、出力電圧が1.4~1.5Vと高く、高効率でエネルギー密度が高いのが特徴であるが、バナジウムの価格が高価で実用性に乏しいとされてきた。

【0010】このため、本発明者らは、先に五酸化バナジウムまたはメタバナジン酸アンモニウムを出発物質とし無機酸の存在下で還元操作を付すことにより、該バナジウム化合物を溶解させる電解液の製造方法（特願平2-273356）を見出したが、高濃度液（2モル／リットル（M）程度）の製造には必ずしも十分ではなかった。

【0011】レドックス電池はイオン交換膜からなる隔膜とその両側の設けられたカーボクロス電極（正極及び負極）と、更にその外側に設けられたエンドプレート*

充電



放電



充電

放電

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安価なメタバナジン酸アンモニウムや五酸化バナジウムを、用いて、還元剤または電解還元により溶解し易い4価あるいは4価と5価のバナジウム混合液にせしめ、硫酸濃度をより高めることにより高効率でエネルギー密度のより高いバナジウム系レドックス電池用の電解液の製造方法を提供しようとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、バナジウムを正、負極活物質とするレドックス電池用電解液の製造方法において、(1)メタバナジン酸アンモニウムおよび五酸化バナジウムからなる群から選ばれるバナジウム化合物を無機酸の存在下に還元操作に付す第1工程と、(2)濃厚な無機酸を添加し、ついでバナジウム化合物を追加する第2工程との組み合わせにより、バナジウムを高濃度に溶解させることを特徴とするバナジウム系電解液の製造方法である。

【0015】更に、本発明は、該バナジウム系電解液を電解することにより、正極ではバナジウム4価を5価に酸化した後、還元剤でバナジウム5価を4価に調整し、負極ではバナジウム3価に調整することからなる充放電可能な電解液の調整方法も含むものである。

*からなり、正極液及び負極液はそれぞれ正極液タンク及び負極液タンクから正極と負極に送られる。初充電において、正極ではバナジウム4価は5価に酸化され、負極ではバナジウム4価は3価に還元される。更に充電を続けると、負極ではバナジウム3価は2価まで還元されるが、正極では過充電及び酸素発生を起こすにいたる。従って、これを避けるためには、正極液が完全充電状態になったときにその電解液を4価のバナジウム液と交換する必要がある。この状態で、電池を充電状態にすると正極側ではバナジウムの4価から5価への酸化が行われ、他方負極側ではバナジウムの3価から2価への還元が行われる。放電状態では逆の反応が起こることになる。

【0012】従って充・放電反応は次のように表される。

【化1】

【0016】本発明において出発原料として用いられるバナジウム化合物は、メタバナジン酸アンモニウム及び五酸化バナジウムである。メタバナジン酸アンモニウムとしては、いかなるものでも使用し得るが、高硫黄重油燃料をボイラーで燃焼した際に発生する燃焼煤から回収されるメタバナジン酸アンモニウム（例えば特開昭60-19068、同60-46930、同61-171582、61-171583、61-298489、佐久間他、火力原子力発電技術協会関東支部第16回新技術発表概要 8-9頁参照）を使用するのが、安価で経済的である。回収メタバナジン酸アンモニウムは、N H_4VO_3 99.1%；N i 0.01%以下；F e 0.01%以下；M g 0.05%以下；C a 0.01%以下；N a 0.01%以下；A l 0.05%以下；S i 0.2%の組成を有している。

【0017】このメタバナジン酸アンモニウムを希硫酸水溶液に入れると、徐々に溶解し溶液は VO_2^{+} の黄色を呈するが、室温では2モル／lの希硫酸に0.27モル／lしか溶解しない。一方、五酸化バナジウムも硫酸に対する溶解性が低く、2モル／l硫酸水溶液への溶解度は高々0.1モル／lである。そこで本発明では、無機酸の存在下にバナジウム化合物を還元操作に付すことからなる第1工程の実施により、電解液に必要な1モル／l以上のバナジウム溶液が調整される。更にバナジウム

の濃度を高めるために、濃厚な無機酸、例えば濃硫酸、濃塩酸、濃硝酸等を加え、次いでバナジウム化合物を追加してこれを溶解させる第2工程を行う。

【0018】高濃度溶液の調整のための好ましい態様は、第1工程でバナジウムの飽和ないし過飽和溶液を調整し、これに濃厚な無機酸を添加し、次いでバナジウム化合物を追加してこれを溶解させ、この第2工程を数回ないし十数回繰り返すことである。このような手法により、1.5モル/l以上、最高3.4モル/lの4価と5価のバナジウムからなる高濃度バナジウム溶液を調整することが可能である。得られた高濃度バナジウム溶液には、バナジウムの4価と5価のイオンが混在している。また、第2工程を繰り返す過程において、亜硫酸ガス等による還元操作を適宜挿入することもできる。

【0019】本発明による還元操作は、還元剤または電解還元により行われる。還元剤としては亜硫酸、塩酸ヒドラジン、水素ガス、過酸化水素などが挙げることが出来る。これらは2種以上を併用することもできる。なかでも好ましいものは、亜硫酸である。特に、経済的見地からいえば、亜硫酸は発電所のウエルマンロード法排煙脱硫装置から得られる精製亜硫酸ガスを水に接触させて容易に得ることが出来るので、特に好ましい。また、亜硫酸は、バナジウム化合物の還元時に酸化されて硫酸となるので、該還元の際や還元後に添加する際の無機酸としても機能するため、無機酸の添加量を削減できる利点もある。高濃度の4価と5価のバナジウムを含む電解液は更に亜硫酸ガスを吹き込み還元することにより4価の高濃度のバナジウム電解液に調整することが出来る。

【0020】これらの還元剤によるバナジウム化合物の還元反応は、無機酸の存在下に行われる。無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、燐酸、過塩素酸などを使用することが出来る。なお、還元反応系に硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩が共存しても何等影響されるものではない。

【0021】本発明によるもう一つの還元操作は電解還元である。この電解還元は、特に夜間の余剰電力を使用するのがもっとも効果的である。この方法は負極で起こる還元反応を利用し、バナジウム5価を3価または2価に還元し、電解は通常定電流電解で行われ、その終点はバナジウム5価(黄色)4価(青色)3価(緑色)2価(青紫)と色が変わるので目視で判断が可能である。負極ではバナジウムは5価から4価に還元され、正極では水の電解が起こり酸素が発生する。電解を継続することにより負極では還元反応が進み、バナジウムは4価から3価に、さらには2価に還元される。

【0022】このようにして得られた還元状態のバナジ

第1表

メタバナジン酸アンモニウムの溶解量

ウム溶液にメタバナジン酸アンモニウムを徐々に添加すると還元され溶解する。その終点は液の色が青色になることで判断できる。以上のような還元操作により、実質的に4価の状態のバナジウムを高濃度で含有する電解液が得られる。

【0023】このようにして得られた電解液は、次のようにして充電と放電可能な電解液にすることが出来る。実質的に4価のバナジウム含有溶液を電解により正極ではバナジウム5価に酸化した後、亜硫酸ガスのごとき還元剤でバナジウム4価に調整され、負極ではバナジウム3価に調整される。

【0024】このようにして調整された電解液は放電対であり、充電対にするためにはバナジウム4価は電池の正極に、また3価は負極に送り込まれ定電流電解される。正極ではバナジウム4価は酸化され5価となり、負極では還元され2価となり充電対となる。

【0025】

【発明の効果】この発明によれば、例えば実施例に示したように、硫酸濃度が上がるにつれてバナジウムの溶解性が増し、硫酸濃度5~8モル/lで、バナジウム濃度3.4モル/lの電解液が得られる。なお、一般にバナジウム5価化合物は硫酸に溶解し難いが、一旦還元溶解したバナジウム4価イオンは硫酸中で酸化されて5価イオンとなっても沈澱し難いので、有効な電解液が提供される。また、もしバナジウムが反応途中で沈澱析出するような場合には、電解液の温度を制御して一旦析出したバナジウムを溶解使用すれば良い。

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例をもって具体的に説明する。

実施例1

6%の濃度の亜硫酸水溶液20mlにメタバナジン酸アンモニウムをいれ、25℃の恒温槽内で振とうし飽和濃度以上になったところで濃硫酸を1ml添加し完全溶解し、更に過飽和状態までメタバナジン酸アンモニウムを添加して硫酸が所定の濃度になるまでこれを繰り返した。生成した電解液はメタバナジン酸アンモニウムの未溶解部分を濾過して除き、硫酸濃度は苛性ソーダによる中和滴定で求め、バナジウム濃度は硫酸鉄(II)アンモニウム法で測定した。同様の実験を五酸化バナジウムについても実施した。得られた電解液中のバナジウム化合物の溶解量を第1表及び第2表に示す。この結果硫酸濃度が高くなるに従い、電解液中のバナジウム濃度は高くなり、メタバナジン酸アンモニウム溶解の場合には5.4モル/l、硫酸濃度で3.4モル程度に達した。

【0027】

【表1】

7				8
硫酸濃度 モル/l	1.18	3.38	5.37	6.03
濃硫酸の添加回数	1	5	10	12
メタバナジウム溶解量 g/l	169	256	395	366
バナジウム溶解量 mol/l	1.45	2.19	3.38	3.13

【0028】

【表2】

第2表

五酸化バナジウムの溶解量

硫酸濃度 モル/l	1.83	3.10	4.52	5.64
濃硫酸の添加回数	1	3	5	7
V ₂ O ₅ 溶解量 g/l	135	163	167	159
バナジウム溶解量 mol/l	1.48	1.79	1.84	1.75

【0029】実施例2

6モル硫酸溶液100mlを50mlづつに2分し、それぞれにメタバナジン酸アンモニウムを添加し溶解した上澄液を小型レドックス電池の正極及び負極に5ml/分で通液し、0.4Aの定電流電解を行いバナジウム4価の液を作った。この時正極では酸素が発生した。電池の電極には炭素布（東洋紡社製、BW-309）を使用し、その見かけ表面積を10cm²とした。電解中、極液は再循環したが負極側の液は還元され、色は5価の黄色から4価の青色に変化し、メタバナジン酸アンモニウムが完全に溶解した。4価のバナジウム液となった負極液をさらに2分し正極液と負極液として定電流電解を行い、3価のバナジウムの負極液を得た。電解の終点は色の変化が明瞭な正極液の色が4価の青色から5価の黄色への変化を目視で判断する事と、電池のセル抵抗の急激な上昇から判断した。この結果、3価と5価の液が25mlづつ等量が得られた。

【0030】このようにして生成した3価の負極液にメタバナジン酸アンモニウムを徐々に添加しバナジウム4価の濃度が2モル/lの電解液を生成した。負極液を定電流電解により2価まで還元した場合でも、同様にメタバナジン酸アンモニウムを還元し4価の電解液を作成し*

*た。

【0031】実施例3

実施例1で調整したバナジウム電解液（メタバナジン酸アンモニウムの2.5モル/l硫酸溶液）には4価と5価のバナジウムイオンが混在していた。そこでこの液を二分割して電解槽にいれ、電解操作を行い正極側ではバナジウム4価をすべて5価に酸化し、負極側ではバナジウム4価を3価に還元した。次に正極のバナジウム5価を亜硫酸ガスで還元してバナジウム4価の充放電可能な状態の電解液に調整した。得られた電解液の電池特性を調べるために、1.8モル/lから6モル/l硫酸の1.5モル/lバナジウム水溶液20mlに調整し、これを正、負極電解液として電池反応の特性を検討した。電極には見かけ表面積10cm²の炭素布（東洋紡社BW-309）を使用した図1に示す構成の電池で充放電を行った。電解液流量は3.8ml/分とし、電流値は±0.4A、温度は25℃とした。この充放電反応の結果を第3表に示したが、電解液の硫酸濃度が高くなるに従って電池のセル抵抗は低下し、電圧効率、総合効率の向上が見られた。

【0032】

【表3】

第3表

硫酸濃度	セル抵抗Ω	充放電特性		
		電流効率%	総合効率%	電圧効率%
1.8 (mol/l)	3.39	86.7	63.1	71.9
3.2	2.67	89.5	72.0	80.4
4.3	2.28	95.6	79.4	83.1
5.0	2.39	96.6	79.5	82.3
6.0	2.61	95.3	80.4	84.4

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の電池反応を行わせたレドックス二次電池の一例の概念図である。

【符号の説明】

- 1 単電池本体
2 A 正極エンドプレート
2 B 負極エンドプレート

- 3 A 正極カーボンのクロス
3 B 負極カーボンのクロス
4 電極液の混合を防ぐ隔膜
5 A 電極液を貯蔵する正極液タンク
5 B 電極液を貯蔵する負極液タンク
6 A 正極ライン
50 6 B 負極ライン

7 A 正極側電極液循環ポンプ

するヒートポンプ装置

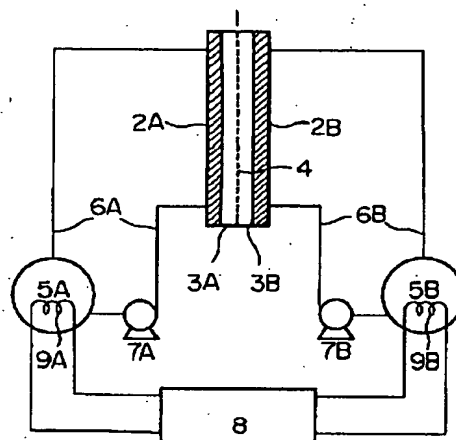
7 B 負極側電極液循環ポンプ

9 A 正極側熱交換用チューブ

8 電極液の電解質の析出を防ぐため電解液を加熱

9 B 負極側熱交換用チューブ

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 根岸 明

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 野崎 健

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技
術院電子技術総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 完二

茨城県鹿島郡神栖町東和田16番地 鹿島北
共同発電株式会社内

(72) 発明者 中原 一郎

茨城県鹿島郡神栖町東和田16番地 鹿島北
共同発電株式会社内